

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-211002
(43)Date of publication of application : 29.07.2003

(51)Int.CI.

B01J 37/02
B01J 23/44
C23C 18/04
C23C 18/12
C23C 26/00
F02B 23/00
F02F 3/12

(21)Application number : 2002-009966

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 18.01.2002

(72)Inventor : KURIMOTO YASUHIDE

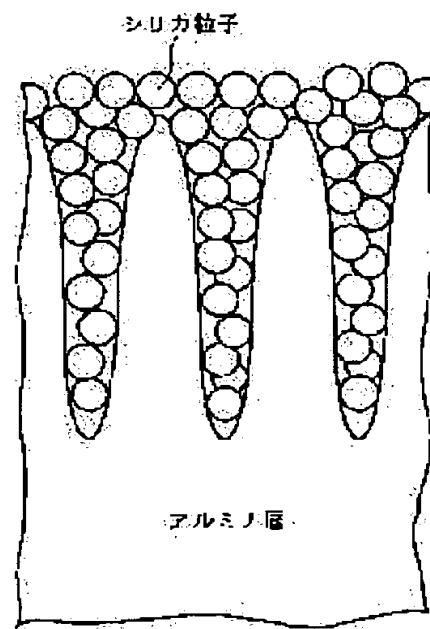
(54) METHOD FOR SUPPORTING CATALYST ON METALLIC MEMBER SURFACE AND CATALYST SUPPORTING METALLIC MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for supporting a catalyst on the surface of a metallic member by which a catalyst layer is not stripped off and high catalytic efficiency and heat insulating property are attained, and the metallic member supporting the catalyst.

SOLUTION: Particles for supporting the catalyst are arranged to fill the recessed parts of an anodic oxidation coating film formed on the surface of the metallic member and to cover the coating film and fired to form a porous layer catalyst supporting layer engaged with the projecting and recessed surface of the coating film, which covers the coating film continuously and is composed of the particles for supporting the catalyst. A solution containing the catalyst element is infiltrated into the porous layer catalyst supporting layer and fired to form a porous catalyst layer having the catalyst element stuck and supported on the surfaces of the particles for supporting the catalyst on the porous layer catalyst supporting layer.

図2



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-211002

(P2003-211002A)

(43)公開日 平成15年7月29日(2003.7.29)

(51)Int.Cl.⁷
B 01 J 37/02

識別記号
3 0 1
1 0 1
3 0 1

F I
B 01 J 37/02

テ-マコード*(参考)
3 0 1 K 3 G 0 2 3
1 0 1 C 4 G 0 6 9
3 0 1 D 4 K 0 2 2
3 0 1 E 4 K 0 4 4

23/44

23/44

M

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-9966(P2002-9966)

(71)出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(22)出願日 平成14年1月18日(2002.1.18)

(72)発明者 栗本 泰英

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敏 (外2名)

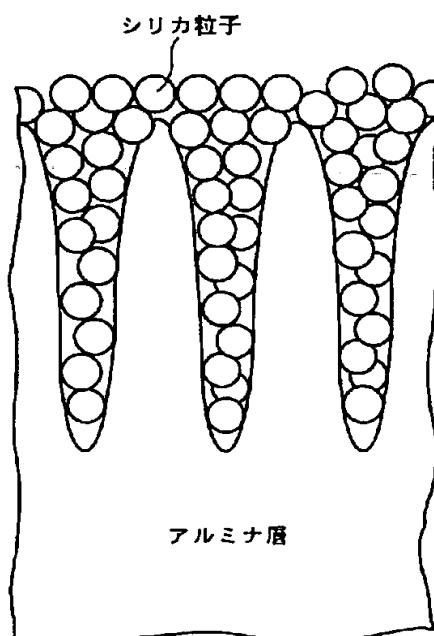
(54)【発明の名称】 金属部材表面への触媒担持方法および触媒担持金属部材

(57)【要約】

【課題】 触媒層が剥離せずかつ高い触媒効率および断熱性が得られる、金属部材表面への触媒担持方法および表面に触媒を担持した金属部材を提供する。

【解決手段】 金属部材表面に形成した陽極酸化皮膜の凹部を充填しかつ該皮膜を覆うように触媒担持用粒子を配置した後に焼成することにより、上記皮膜の凹凸表面と噛み合いかつ該皮膜を覆って連続している、上記触媒担持用粒子から成る多孔質層触媒担持層を形成し、更に、この多孔質触媒担持層に触媒元素を含む溶液を浸透させて焼成することにより、上記多孔質触媒担持層の上記触媒担持用粒子の表面に上記触媒元素が付着して担持された多孔質触媒層を形成する。

図2



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属部材表面に触媒を担持させる方法であって、下記の工程：金属部材の表面に凹凸状の陽極酸化皮膜を形成する工程、
上記陽極酸化皮膜の凹部を充填しつつ該皮膜を覆うよう
に、触媒担持用粒子を配置する工程、

上記粒子配置後の金属部材を焼成することにより、上記皮膜の凹凸表面と噛み合いつつ該皮膜を覆って連続して
いる、上記触媒担持用粒子から成る多孔質層触媒担持層を形成する工程、

上記多孔質触媒担持層に、触媒元素を含む溶液を浸透さ
せる工程、

上記浸透後の金属部材を乾燥する工程、および上記乾燥
後の金属部材を焼成することにより、上記多孔質触媒担持層の上記触媒担持用粒子の表面に上記触媒元素が付着
して担持された多孔質触媒層を形成する工程、を含んで
成ることを特徴とする金属部材表面への触媒担持方法。

【請求項2】 上記凹部への上記触媒担持用粒子の充填
工程は、該触媒担持用粒子のゾルに上記陽極酸化皮膜形
成後の金属部材を浸漬することにより行なうこととする特徴
とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 上記ゾルへの浸漬により上記陽極酸化皮
膜の細部が溶解して凹凸が微細化するように、上記ゾル
を強酸性または強アルカリ性とすることを特徴とする請
求項2記載の方法。

【請求項4】 上記陽極酸化皮膜形成前の上記金属部材
は必要な特性を付与するための熱処理を施されており、
上記充填後の焼成および上記乾燥後の焼成はいずれも上
記熱処理の温度より低温で行なうことを特徴とする請
求項1から3までのいずれか1項記載の方法。

【請求項5】 上記多孔質触媒担持層への上記触媒元素
含有溶液の浸透工程は、該多孔質触媒担持層へ該溶液を
滴下した後に上記金属部材の外周雰囲気を減圧する操作
を含むことを特徴とする請求項1から4までのいずれか
1項記載の方法。

【請求項6】 上記金属部材は、アルミニウム、マグネ
シウム、チタンおよびこれらいずれかの合金からなる群
から選択されることを特徴とする請求項1から5までの
いずれか1項記載の方法。

【請求項7】 上記触媒担持粒子が酸化物粒子であるこ
とを特徴とする請求項1から6までのいずれか1項記載
の方法。

【請求項8】 上記触媒が酸化触媒であることを特徴と
する請求項1から7までのいずれか1項記載の方法。

【請求項9】 触媒を担持した金属部材であって、
上記金属部材の表面に形成された凹凸状の陽極酸化皮膜
と、
上記陽極酸化皮膜の凹凸表面と噛み合いつつ該皮膜を覆
って連続している、触媒担持用粒子から成る多孔質触媒
担持層と、

上記多孔質触媒担持層の触媒担持用粒子に担持されて多
孔質触媒層を構成する触媒と、を含んで成ることを特徴
とする触媒担持金属部材。

【請求項10】 上記金属部材は、アルミニウム、マグ
ネシウム、チタンおよびこれらいずれかの合金からなる
群から選択されることを特徴とする請求項9記載の触媒
担持金属部材。

【請求項11】 上記触媒担持粒子が酸化物粒子である
ことを特徴とする請求項9または10記載の金属部材。

【請求項12】 上記触媒が酸化触媒であることを特徴
とする請求項9から11までのいずれか1項記載の金属
部材。

【請求項13】 上記金属部材は内燃機関の燃焼室を構
成し、上記表面は該燃焼室の内壁面であることを特徴と
する請求項12記載の金属部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属部材の表面に
触媒を担持させる方法および触媒を担持した金属部材に
関し、特に、自動車エンジン等の内燃機関の燃焼室内壁
面に酸化触媒を担持させる方法および内壁面に酸化触媒
を担持した内燃機関燃焼室に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車エンジン等の内燃機関では、ピス
トンヘッド等で構成される燃焼室内壁面に、不完全燃焼
による煤、燃料の未燃焼分、侵入した潤滑油等の有機成分
からなる付着物すなわちデポジットが生成する。

【0003】デポジットの生成は、燃焼の悪化や、デポ
ジットからの未燃焼炭化水素等の排出増加等の原因とな
るため、極力防止する必要がある。

【0004】従来からデポジットの生成を防止するた
めに種々の対策が提案されている。

【0005】例えば、特開平11-236677号公報
には、燃焼室内壁面に酸化触媒として酸化チタンの微粒
子を混入したシリカゾルを塗布・焼成して、ガラス化シリ
カ層内に酸化チタン粒子が分散保持された触媒層を形
成することにより、デポジットの原因物質となる有機成
分を酸化分解し、デポジット生成を防止する方法が開示
されている。

【0006】しかし、上記従来技術には下記の点で問題
があった。

【0007】(1)触媒層が剥離し易い。触媒層と下地
金属との接合が、ガラス化シリカの付着力のみによ
て行なわれているため、エンジン運転中の熱的・機械的な
衝撃によって剥離し易い。

【0008】(2)触媒効率が低い。触媒層のかなりの
部分を触媒作用の無いガラス化シリカが占めており、触
媒である酸化チタン粒子の存在密度が低い。更に、触媒
層に含まれる酸化チタン粒子のうちで実際に触媒として
作用するのは、触媒層の表面に露出していて燃焼室空間

内の雰囲気と接触できるものだけである。

【0009】(3) 断熱効果が低い。緻密なガラス化シリカでは高い断熱性が得られない。デポジットの生成は、エンジン始動時に燃焼室が温まる前が特に顕著である。したがって、デポジットの生成防止には、燃焼室内壁面の断熱性を高め、燃焼室を短時間で昇温させることが効果的であり、特に寒冷期には重要になる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題を解消して、触媒層が剥離することがなく、高い触媒効率および断熱性が得られる、金属部材表面への触媒担持方法および表面に触媒を担持した金属部材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明による金属部材表面への触媒担持方法は、下記の工程：金属部材の表面に凹凸状の陽極酸化皮膜を形成する工程、上記陽極酸化皮膜の凹部を充填しかつ該皮膜を覆うように、触媒担持用粒子を配置する工程、上記粒子配置後の金属部材を焼成することにより、上記皮膜の凹凸表面と噛み合いかつ該皮膜を覆って連続している、上記触媒担持用粒子から成る多孔質触媒担持層を形成する工程、上記多孔質触媒担持層に、触媒元素を含む溶液を浸透させる工程、上記浸透後の金属部材を乾燥する工程、および上記乾燥後の金属部材を焼成することにより、上記多孔質触媒担持層の上記触媒担持用粒子の表面に上記触媒元素が付着して担持されている多孔質触媒層を形成する工程、を含んで成ることを特徴とする。

【0012】また、本発明により触媒を担持した金属部材は、下記：上記金属部材の表面に形成された凹凸状の陽極酸化皮膜と、上記陽極酸化皮膜の凹凸表面と噛み合いかつ該皮膜を覆って連続している、触媒担持用粒子から成る多孔質触媒担持層と、上記多孔質触媒担持層の触媒担持用粒子に担持されて多孔質触媒層を構成する触媒と、を含んで成ることを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明によれば、陽極酸化皮膜の凹凸表面と噛み合いかつ該凹凸表面を覆って連続している多孔質触媒担持層の触媒担持用粒子に触媒を担持させて多孔質触媒層を構成したことにより、下記の作用効果が得られる。

【0014】(1) 触媒担持層と陽極酸化皮膜の凹凸表面との噛み合いにより、触媒層が下地金属と強固に機械的に接合されるため、高い密着性が得られ、剥離が防止される。

【0015】(2) 触媒層が多孔質であるため、触媒層内部まで外囲雰囲気が侵入できるので、触媒層の表面から内部まで有効に触媒として作用し、高い触媒効率が得られる。

【0016】(3) 金属部材の表面が、陽極酸化皮膜と

多孔質触媒層とで被覆されているため、高い断熱性が得られる。

【0017】本発明の金属部材は、典型的には、アルミニウム、マグネシウム、チタンまたはこれらいずれかの合金からなる。

【0018】典型的には、触媒担持粒子は酸化物粒子であり、触媒は酸化触媒である。

【0019】本発明の代表的な実施形態においては、金属部材は内燃機関の燃焼室を構成し、触媒層を形成する表面は燃焼室の内壁面である。

【0020】

【実施例】下記手順により自動車エンジンのピストン頂面に触媒層を形成した。

【0021】[1] 陽極酸化皮膜の形成

アルミニウム合金製ピストンの頂面に、下記条件により陽極酸化皮膜を形成した。

【0022】<供試ピストンの初期状態>

材質：JIS AC8A

熱処理仕様

溶体化：500°C × 3～5時間、水冷（80°C）

時効処理：220°C × 3～5時間

頂面機械加工仕上げ粗さ：6Z

<陽極酸化処理条件>

処理溶液：4wt% シュウ酸溶液（20°C）

電流密度：50A/m²

通電時間：16時間

上記陽極酸化処理により厚さ約40μm、表面粗さ（凹凸高さ）約20～30μm、凹凸周期約10～20μmのアルミナから成る陽極酸化皮膜が形成された。図1に、陽極酸化処理後のピストン頂面の断面の走査電子顕微鏡写真を示す。図1の写真で、薄い灰色部分が母材のアルミニウム合金であり、濃い灰色部分が陽極酸化皮膜（アルミナ層）である。

【0023】陽極酸化皮膜の厚さは、次工程において細部の溶解により凹凸を微細化するために、30μm以上とすることが望ましい。

【0024】最終的に形成される触媒層との噛み合わせおよび断熱性を確保するために、表面粗さ（凹凸高さ）は10μm以上とすることが望ましい。

【0025】[2] 触媒担持用粒子の配置

シリカ微粒子（粒径10nm～100nm）のゾル（コロイダルシリカ）を作成し、シュウ酸によってpHを3に調整した。なお、pHの調整は塩酸、硝酸または酢酸により行なってもよい。

【0026】20°Cに保持した上記ゾルに、前記工程

[1]で陽極酸化皮膜を形成したピストンを2時間浸漬した。

【0027】これにより、pH3の強酸性ゾルで陽極酸化皮膜の細部が溶解して更に微細化すると共に、図2に模式的に示したように陽極酸化皮膜の凹部を充填しかつ

皮膜表面を覆ってシリカ粒子が配置された。

【0028】ゾルは、上記溶解作用を得るためにゾルの安定化のために、強酸性（pH 1～4程度）あるいは強アルカリ性（pH 9～13）にすることが適当である。

【0029】浸漬時間は、ゾルのpHに応じて20分～4時間程度が適当である。浸漬時間が長すぎると、酸化皮膜が過剰に溶解してしまい、触媒層との噛み合わせおよび断熱性を確保するのに必要な凹凸形状が失われる。

【0030】〔3〕焼成による多孔質触媒担持層の形成上記のようにシリカ粒子を配置したピストンに、大気圧囲気中にて200°C×1時間の焼成を行なった。この焼成温度200°Cは、前記ピストンの熱処理における最も低い処理温度である時効温度220°Cより低温であり、ピストンの所要特性には影響を及ぼさない。

【0031】これにより、上記アルミナ皮膜の凹凸と噛み合いかつこのアルミナ皮膜を被うつて連続している、触媒担持粒子としてのシリカ粒子から成る多孔質触媒担持層が形成された。図3に、上記焼成後のアルミナ皮膜凹部内のシリカ粒子から成る触媒担持層の断面の走査電子顕微鏡写真を示す。この触媒担持層は、焼成により相互に結合した球状シリカ粒子間に空隙が維持された多孔質構造である。

【0032】〔4〕触媒元素含有溶液の浸透
上記によりシリカ粒子から成る多孔質触媒担持層を形成したピストン頂面に、触媒元素としてPdを含有する4.5wt%塩化パラジウム水溶液（pH 2：塩酸によりpH調整）を、塗布量1ml/cm²となるように滴下した。上記Pd含有溶液をpH 2の強酸性にしたのは、触媒元素であるPdを溶解させるためである。一般にこの観点で触媒元素含有溶液はpH 1～4の強酸性またはpH 9～13の強アルカリ性とする。

【0033】上記溶液を滴下したピストンを大気中で0.6Pa以下の減圧状態に5分間維持して、多孔質シリカ層内へ上記Pd含有溶液を浸透させた。

【0034】〔5〕焼成による触媒担持（触媒層の形成）

上記のようにPd含有溶液を多孔質シリカ層に浸透させたピストンに大気圧囲気中にて200°C×1時間の焼成を行なった。この焼成温度200°Cは、前記ピストンの熱処理における最も低い処理温度である時効温度220°Cより低温であり、ピストンの所要特性には影響を及ぼさない。

【0035】これにより、多孔質シリカ層のシリカ粒子表面に触媒元素としてのPdが付着して担持された触媒層が形成された。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、触媒層が剥離することなく、高い触媒効率および断熱性が得られる、金属部材表面への触媒担持方法および表面に触媒を担持した金属部材が提供される。

【図面の簡単な説明】

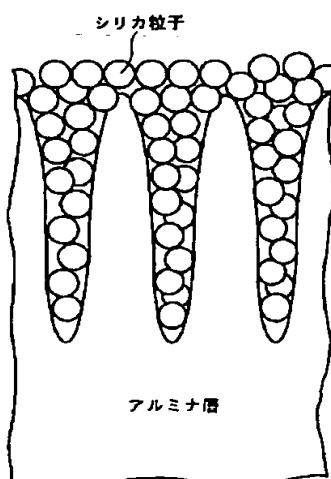
【図1】図1は、陽極酸化処理したアルミニウム合金製ピストンの頂面の断面の微細組織を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図2】図2は、陽極酸化皮膜（アルミナ層）の凹部を充填しかつ皮膜表面を覆うように触媒担持粒子（シリカ粒子）を配置した状態を模式的に示す断面図である。

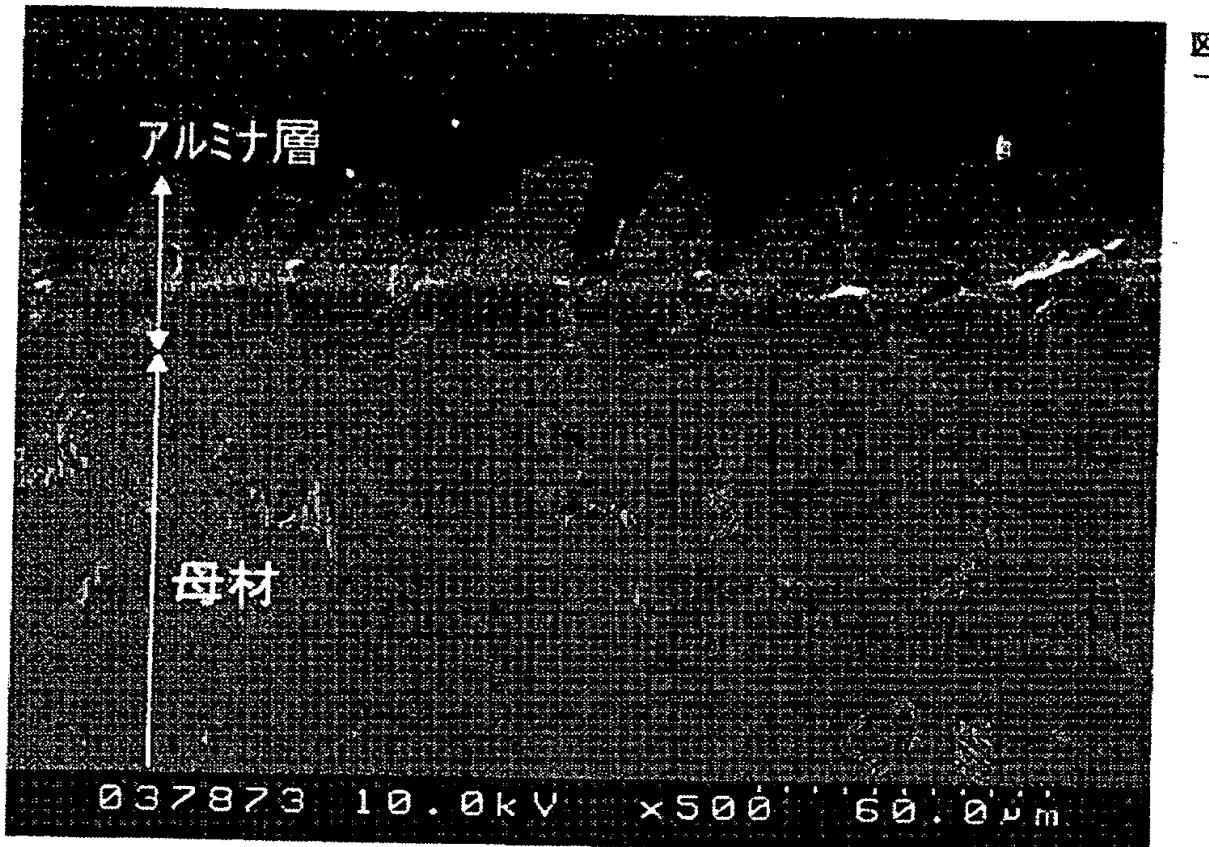
【図3】図3は、焼成により触媒担持粒子（シリカ粒子）同士が結合しかつ粒子間に空隙が維持されている多孔質触媒担持層の微細組織を示す走査電子顕微鏡写真である。

【図2】

図2

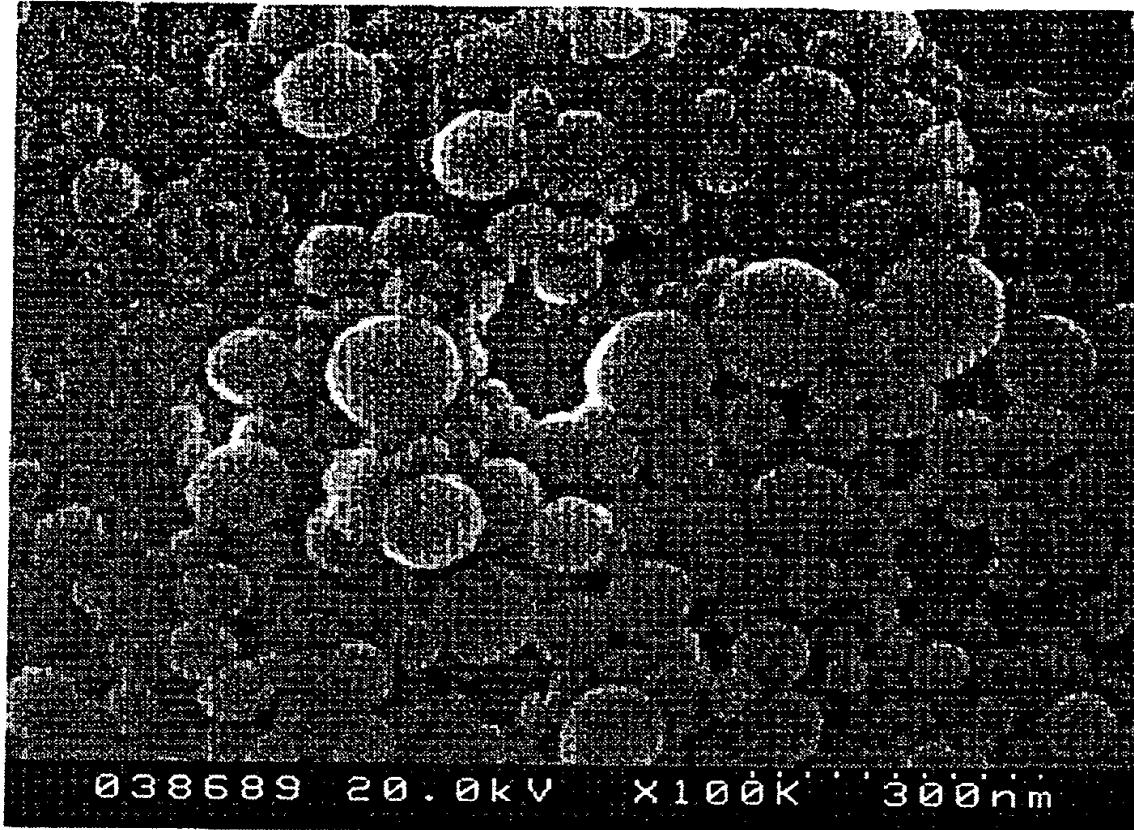


【図1】



BEST AVAILABLE COPY

【図3】



E3

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークコード (参考)
C 2 3 C	18/04	C 2 3 C 18/04	
	18/12	18/12	
	26/00	26/00	K
F 0 2 B	23/00	F 0 2 B 23/00	G
F 0 2 F	3/12	F 0 2 F 3/12	

F ターム(参考) 3G023 AA15 AE05 AE06
4G069 AA03 AA08 BA01A BA01B
BA02B BA17 BC72B CA03
CA07 CA11 DA06 FA01 FA02
FA04 FB14 FB15 FB16 FB18
FB19 FB20 FB30 FB42 FC06
FC07 FC09
4K022 AA02 AA41 AA48 BA15 BA18
BA20 BA33 CA02 DA06 DB18
EA01
4K044 AA06 AB10 BA08 BA12 BA14
BB11 BB13 BC02 CA04 CA15
CA53 CA59 CA62

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.